



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08L 59/00, 71/02</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/40099</p> <p>(43) 国際公開日 1997年10月30日(30.10.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP96/01095</p> <p>(22) 国際出願日 1996年4月23日(23.04.96)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区堂島浜一丁目2番6号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 二井野雅彦(NIINO, Masahiko)[JP/JP] 〒712 岡山県倉敷市福田町浦田2460-27 Okayama, (JP) 井部定雄(IBE, Sadao)[JP/JP] 〒164 東京都中野区東中野5-29-22 Tokyo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CN, DE, JP, SG, US, VN.</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: POLYOXYMETHYLENE RESIN COMPOSITION</p> <p>(54) 発明の名称 ポリオキシメチレン樹脂組成物</p> <p>(57) Abstract A polyoxymethylene resin composition comprising: (A) 70 to 99.89 wt.% of a polyoxymethylene resin, (B) 0.1 to 20 wt.% of at least one ethylene-substituted vinyl copolymer prepared by polymerization using a radical polymerization catalyst, a chromium-containing polymerization catalyst or a Ziegler catalyst and having a melting point of 40 to 80 °C, and (C) 0.01 to 10 wt.% of at least one liquid ethylene-<math>\alpha</math>-olefin random copolymer. This composition exhibits a low coefficient of friction against noncrystalline resins under high load at high temperature and is excellent in wear resistance.</p>		

(57) 要約

(A) ポリオキシメチレン樹脂70～99.89重量%、(B) ラジカル重合触媒、クロム含有重合触媒又はチーグラ触媒を用いる重合により製造され、融点が40～80℃である少なくとも1種のエチレン-置換ビニル共重合体0.1～20重量%、及び(C) 少なくとも1種の液状エチレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体0.01～10重量%からなるポリオキシメチレン樹脂組成物。本発明の樹脂組成物は、非晶質樹脂に対して、高荷重下及び高温度下での摩擦係数が小さく、耐摩耗性に優れる。

参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	GAB	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・エルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャード
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア共和国	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ		ラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	ML	マリ	TR	トルコ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CC	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MX	メキシコ	US	米国
CG	コンゴ	IT	イタリア	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	JP	日本	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CN	中国	KR	朝鮮民主主義人民共和国	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ共和国	LC	セントルシア	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	RU	ロシア連邦		
DK	デンマーク	LK	スリランカ	SD	スーダン		
EE	エストニア			SE	スウェーデン		

## 明 細 書

## ポリオキシメチレン樹脂組成物

## 5 背景技術

本発明は、新規な高温摺動性ポリオキシメチレン樹脂組成物に関するものである。さらに詳しく言えば、本発明は、非晶質樹脂に対する摺動性が高荷重下かつ高温下で特に優れ、精密機器、OA機器、自動車分野の摺動部品材料などとして好適な高温摺動性ポリオキシメチレン樹脂組成物を提供するものである。

- 10 従来、ポリオキシメチレン樹脂は、バランスのとれた機械的性質と優れた耐摩耗性をもつエンジニアリングプラスチックとして、各種の機構部品をはじめ、OA機器などに広く用いられている。

しかしながら、このポリオキシメチレン樹脂は、本来有する耐摩耗性のみでは、摺動部品としての要件を必ずしも満足してはならず、特に高荷重下かつ高温下で

- 15 は非晶質樹脂との間の摩擦係数が上昇し、摩耗量が増大するのが現状である。

非晶質樹脂に対する摺動性の要求は、近年、CD-ROMシャーシ、プリンター等のカートリッジギアボックス、ファクシミリシャーシ、フロッピーディスクシャーシなどに使われていた金属の非晶性樹脂による代替が進んできたため、それらと接触して使用されるポリオキシメチレン樹脂製部品（ギア、カム、レバー

- 20 等）との間での摺動性の不具合が発生していることから起こってきている。

非晶質樹脂との摺動部においては、摺動が不具合な時に通常行うグリース塗布を行うと、非晶質樹脂が劣化するため、改良されたポリオキシメチレン樹脂材料の開発が早急に望まれている。

## 背景技術

- 25 ポリオキシメチレン樹脂の摺動性を向上させるために、ポリオキシメチレン樹脂に1, 4-ブタンジオールと脂肪酸とのエステルを添加する方法（JP-B-55-23304）、グリセリンモノ脂肪酸エステルのホウ酸エステルを添加する方法（JP-B-57-15616）、活性水素をもつポリオレフィンとポリエチレン及びイソシアネートとを添加する方法（JP-A-4-126758又

はUS-A-5, 344, 875)、 $\alpha$ -オレフィンとエチレン-ビニルモノマーとの共重合体を添加する方法(JP-A-49-40346)、超高分子量ポリエチレンの粉末を添加する方法(EP-A-148743)などが知られている。しかしながら、これらの方法では、常温下での摺動性は若干改良されるもの  
5 の、高荷重下、高温下での非晶質樹脂に対する摩擦係数の上昇及び摩耗量の増大という問題は全く解決されなかった。

また、JP-A-2-66365は、ポリオキシメチレン樹脂に熱可塑性エラストマーと潤滑剤とを添加し、得られた組成物を低騒音歯車に使用することを記載しているが、本発明において使用するような特定の潤滑剤を記載してはならず、  
10 この引例の方法では本願が目的とする、非晶質樹脂に対する高荷重下、高温下での優れた摺動性を発現することができない。また、JP-A-4-36341は、ポリアセタールを含むブロック共重合体に、熱可塑性エラストマーと、アルコールへのアルキレンオキシドの付加物とを添加する方法を記載しているが、本発明  
15 本願が目的とする、非晶質樹脂に対する高荷重下、高温下での優れた摺動性を発現することはできない。

一方、ポリオキシメチレンとポリオレフィン類とをブレンドする方法(JP-B-42-19498)、液状エチレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体を添加する方法(JP-A-4-239566)、変性 $\alpha$ -オレフィン系重合体を添  
20 加する方法(JP-B-59-204652)、及び平均分子量500以上のポリエーテル共重合体を添加する方法(JP-A-5-70678)も知られているが、これら公知の組成物では、本願が目的とする非晶質樹脂に対する高荷重、高温下での摺動性は殆ど改良されていないのが現状である。

本発明は、このような事情のもとで、特に点接触往復動摺動試験において、非  
25 晶質樹脂に対して、高荷重、高温(60~100℃)下で、低い摩擦係数及び優れた耐摩耗性をもつポリオキシメチレン樹脂組成物を提供することを目的としてなされたものである。

#### 発明の開示

本発明者らは、前記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、

(A) ポリオキシメチレン樹脂 70～99.89 重量%、

(B) ラジカル重合触媒、クロム含有触媒、又はチーグラ触媒を用いる重合により製造され、融点が40～80℃である少なくとも1種のエチレン-置換ビニル共重合体0.1～20 重量%、及び

- 5 (C) 少なくとも1種の液状エチレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体0.01～10 重量%からなるポリオキシメチレン樹脂組成物が前記目的を達成することを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

以下、本発明を詳細に説明する。

発明を実施するための最良の形態

- 10 本発明において(A)成分として用いられるポリオキシメチレン樹脂とは、ホルムアルデヒドの単量体またはその3量体(トリオキサン)や4量体(テトラオキサン)などの環状オリゴマーを重合して得られた重合体の両末端をエーテル、エステル結合などで封鎖した単独重合体をはじめ、前記トリオキサンやテトラオキサンとエチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,3-ジオキソラン、グリ
- 15 コールのホルマール、ジグリコールのホルマールなどの環状エーテルとを共重合させて得られた、炭素数2～8のオキシアルキレン単位を0.1～20 重量%含有するオキシメチレン共重合体や、さらに分岐状分子鎖を有する上記オキシメチレン共重合体、あるいはオキシメチレン単位からなるセグメント50 重量%以上と異種成分セグメント50 重量%未満とを含有するオキシメチレンブロック共重
- 20 合体などである。

使用されるポリオキシメチレン樹脂の好ましい流動性は、メルトインデックス(MI; ASTM D1238-57 Eの条件下で測定)が10～50 g/10分、より好ましくは20～40 g/10分である。

- 25 好ましいポリオキシメチレン樹脂は、高温での撓動性を見地より両末端をアセチル基で封鎖したポリオキシメチレン単独重合体である。

また、より好ましいポリオキシメチレン樹脂は、高温での摩擦係数が低いという見地から、片末端がアルコールへのアルキレンオキシドの付加物の残基で封鎖されたポリオキシメチレンブロック共重合体である。

また、特に好ましいポリオキシメチレン樹脂は、高温での摩擦係数が低いとい

う見地から、両末端をアセチル基で封鎖したポリオキシメチレン単独重合体と、片末端がアルコールへのアルキレンオキシドの付加物の残基で封鎖されたポリオキシメチレンブロック共重合体とのブレンドである。

- 5 片末端がアルコールへのアルキレンオキシドの付加物の残基で封鎖されたポリオキシメチレンブロック共重合体は、JP-B-2-24307に示されている方法で製造することができる。

- 上記アルコールへのアルキレンオキシドの付加物の残基を構成する好ましいアルコールは、炭素数12～22の脂肪族アルコールであり、好ましいアルキレンオキシドは、プロピレンオキシド、テトラメチレンオキシドである。また、付加物中、アルコールに付加したアルキレンオキシドのモル数は、1～1.000、好ましくは1～50である。

このブロック共重合体の、末端基を除いた部分の好ましい数平均分子量は、10,000～500,000である。

- また、両末端をアセチル基で封鎖したポリオキシメチレン単独重合体と片末端がアルコールへのアルキレンオキシドの付加物の残基で封鎖されたポリオキシメチレンブロック共重合体との好ましいブレンド比率は、全ポリオキシメチレン樹脂100重量部中、ブロックコポリマー5～90重量%、好ましくは50～80重量%である。

- 本発明の組成物における前記(A)成分たるポリオキシメチレン樹脂の含有量は、全組成物に対して70～99.89重量%である。この量が70重量%未満でも、99.89重量%を超えても高温摺動特性は悪くなる。

- 本発明の組成物において、(B)成分として用いられるのは、ラジカル重合触媒、クロム含有触媒又はチーグラ触媒を用いる重合により製造され、融点が40～80℃である少なくとも1種のエチレンー置換ビニル共重合体である。点25が40℃未満でも、80℃を超えても高温摺動性は悪くなる。

より好ましいエチレンー置換ビニル共重合体の融点は、高温で低摩擦係数を有するという点から60～75℃である。

なお、本発明において、エチレンー置換ビニル共重合体には、グラフト変性体は包含されない。グラフト変性体は高荷重高温下での摺動性が悪いからである。

また、(B)成分は、ラジカル重合触媒、クロム含有触媒、又はチーグラ触媒を用いる重合により製造され、融点が40～80℃である少なくとも1種のエチレン-置換ビニル共重合体であるが、本発明においては(B)成分は、EP-A-69951、EP-A-128046、EP-A-129368、EP-A-128045、EP-A-294942、EP-A-516458、EP-A-416815、US-A-5,272,236に記載されているシクロペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニルを1～3分子含有するメタロセン触媒などの、活性点の性質が均一であるシングルサイト触媒を用いる重合により製造されたポリオレフィンと併用されることはない。併用すると非晶質樹脂に対する高温下での摺動性が著しく悪くなるからである。

本発明における融点とは、パーキンエルマー製示差走査熱量計(DSC-7)で、まず前処理として試料を10℃/分の割合で室温より200℃まで昇温し、その後10℃/分の割合で-30℃まで降温し、次いで測定時に再び10℃/分の割合で昇温したときの吸熱ピーク値である。

エチレン-置換ビニル共重合体を構成する置換ビニルとは、エチレンの一つ以上の水素を他の置換基で置換したものである。具体的には、炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィン、イソブテン、スチレン、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリロニトリル、酢酸ビニル、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、アクリル酸、アクリルアミド、アリルアミン、アリルアルコール、グリシジルメタクリレートなどが挙げられる。

活性水素を持たない置換ビニルが好ましく用いられる。より好ましい置換ビニルは、炭素数3～8の $\alpha$ -オレフィンである。具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテンなどが挙げられる。 $\alpha$ -オレフィンのより好ましい炭素数は、より低い摩擦係数を発現できるという点から3又は4、さらに好ましくは4である。

また、本発明におけるエチレン-置換ビニル共重合体のメルトインデックス(ASTM D-1238-57 Eの条件下で測定)は、低摩擦係数が得られる点で、好ましくは0.1～40 g/10分、より好ましくは0.5～10 g/10分である。

クロム含有触媒又はチーグラ触媒を用いる重合により製造されたエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体が好ましく用いられる。

チーグラ触媒を用いる重合により製造されたエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体が、低摩擦係数が得られる点でより好ましい。

- 5 エチレン-置換ビニル共重合体を製造するための重合触媒は、ラジカル重合触媒、クロム含有触媒又はチーグラ触媒である。

ラジカル重合触媒とは、比較的低温でモノマー分子を分解しそのラジカルを発生させることのできる化合物である。

- 具体的には、以下の過酸化物やアゾ化合物が挙げられる。例えば、過酸化ベン  
10 ゾイル、アゾビスイソブチロニトリル、クメンヒドロパーオキシド、ターシャリーブチルヒドロパーオキシド、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩などである。

また、上記ラジカル重合触媒に還元剤を加えることによりラジカル生成速度を増大させたレドックス触媒も使用できる。

- 15 上記触媒を用いたエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体は、一般に使われる高圧ラジカル法により製造される。例えば、全モノマーに対して0.001~1重量%のラジカル重合開始剤の存在下で、重合圧力500~4,000 kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは1,000~3,500 kg/cm<sup>2</sup>、反応温度50~400℃、好ましくは100~350℃の条件下、連鎖移動剤及び必要に応じて助剤を用いて、槽型又は  
20 管型反応器内で、モノマーを同時に又は段階的に触媒と接触させ、重合させることにより製造することができる。

- クロム含有触媒とは、フィリップス触媒に代表されるクロム化合物を必須成分とし、シリカ又はアルミナなどを含む触媒である。例えば、US-A-3,324,101及びUS-A-3,324,095に記載のシリルクロメート触媒、  
25 US-A-3,879,368に記載のビス(シクロペンタジエニル)クロム(II)化合物、US-A-4,011,382に記載のクロム及びチタンの酸化物ならびに担体を含有する触媒、EP-A-174507に記載のポリクロム化合物などが挙げられる。好ましくは、高温撓動性を見地より三酸化クロムと二酸化ケイ素とを含有する触媒が用いられる。



上記触媒を用いたエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体は、JP-A-58-49706、EP-A-100879、EP-A-174507に記載される一般的な中圧重合法により製造される。

- チーグラ触媒とは、周期率表第I、II、III族（ホウ素を除く）の金属を含む  
5 有機金属化合物を1つの成分とし、第IV～VIII族の遷移金属を含む化合物を他の成分とする触媒である。トリアルキルアルミニウムと塩化チタン（IV）とからなる触媒が代表的である。使用される遷移金属化合物としては、三塩化チタン、四塩化チタン、オキシ塩化バナジウム、酸化クロム、ニッケル化合物及びモリブデン化合物などが挙げられる。有機金属化合物としては、トリエチルアルミニウム、  
10 トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリドなどのアルキルアルミニウム化合物などが挙げられる。

上記触媒を用いて得られたエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体は、GB1211287、JP-B-45-40295、JP-B-46-33568に記載される一般的な低圧重合法により製造することができる。

- 15 好ましいチーグラ触媒は、高温摺動性を見地よりチタン及び／又はバナジウムの化合物と有機アルミニウム化合物とを触媒の構成成分として含む触媒である。エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体は、好ましくは、反応温度-50～100℃、反応圧力0～50 kg/cm<sup>2</sup>で、分子量調節剤として水素等を用いて製造される。より好ましくは、ハロゲン化バナジル（ハロゲン化酸化バナジウム）とシクロヘキサンとの反応物及び有機アルミニウムハロゲン化物からなる触媒の存在下、スラ  
20 リー重合を可能とする不活性溶媒中、エチレンと1-ブテンとを共重合させる。

本発明において、エチレン-置換ビニル共重合体を得るための好ましい触媒は、クロム含有触媒及びチーグラ触媒、より好ましくはチーグラ触媒である。

- また、エチレン-置換ビニル共重合体は、本発明の樹脂組成物全体に対し、0.  
25 1～20重量%添加することができる。より低い摩擦係数を発現できることから、好ましい添加量は1～10重量%、より好ましい添加量は1～3重量%である。添加量が0.1重量%未満であると高温摺動性が改良されず、20重量%を超えると高温での摩擦係数が大きくなる。

本発明において（C）成分として用いられる液状エチレン- $\alpha$ -オレフィンラ

ンダム共重合体の「液状」とは、23℃で流動性のある液体又は高粘性の液体であることをいう。好ましい液状エチレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体は、蒸気圧オスモメトリーにより求めた数平均分子量が500~10,000であり、エチレン単位含有量が20~80モル%であり、且つ $\alpha$ -オレフィン単位の炭素  
5 数が3~20である。

具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペン  
10 タデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、または1-エイコセンなどの脂肪族置換ビニルモノマー1種以上とエチレンとのランダム共重合体が好ましい。

より好ましいエチレン含有量は、低摩擦係数を発現できることから30~70モル%である。

より好ましい数平均分子量は、低摩擦係数を発現できることから600~8,  
15 000、さらには700~5,000である。

より好ましい $\alpha$ -オレフィンの炭素数は、低摩擦係数を発現できることから、3~10、さらには3である。

液状エチレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体は、EP-A-60609に記載されているチーグラ触媒の存在下に水素を分子量調節剤として用いて製造  
20 することができる。

液状エチレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体は、単独で使用するができ、また組成・分子量の異なる2種以上を併用することもできる。

液状エチレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体の含有量は本発明の樹脂組成物全体に対して0.01~10重量%である。含有量が、0.01重量%未満で  
25 も10重量%を超えても高温摺動性が損なわれる。好ましい添加量は、より低い摩擦係数が得られるという観点から、1.0~6重量%である。

本発明の樹脂組成物は、高温で低摩擦係数を得るために、上記(A)、(B)及び(C)成分からなる組成物100重量部に対し、さらに $\beta$ -アラニン共重合体を0.01~5重量部含むことができる。 $\beta$ -アラニン共重合体とは、3-ナ

イロン構造と他の構造とを主鎖にもつ共重合体である。

具体的な $\beta$ -アラニン共重合体の例は、アクリルアミドもしくはその誘導体、又はアクリルアミドもしくはその誘導体と他のビニルモノマーとを金属アルコラートの存在下で共重合体させて得られる、第1級アミド含有量が、ポリアクリル  
5 アミド共重合体1gあたり1.4~1.3ミリモルである $\beta$ -アラニン共重合体である(JP-A-63-118328又はUS-A-4,855,365及びJP-A-3-234729)。

$\beta$ -アラニン共重合体の平均粒径は、好ましくは1~10 $\mu$ m、より好ましくは、1~6 $\mu$ mである。上記(A),(B)及び(C)成分からなる組成物10  
10 0重量部に対する $\beta$ -アラニン共重合体の添加量は、0.1~0.5重量部である。

また、本発明の樹脂組成物はさらに、平均粒径0.5~10 $\mu$ mで、三酸化二  
ホウ素含有率が全窒化ホウ素に対して0.01~1.0重量%である窒化ホウ素  
を、上記(A),(B)及び(C)成分からなる組成物100重量部に対し、5  
15 ~500ppm含むことができ、この場合高温でも低い摩擦係数を発現させることができる。より好ましい平均粒径は、0.6~4.0 $\mu$ mである。より好ましい三酸化二ホウ素含有率は0.05~0.2重量%である。より好ましい添加量は、上記組成物100重量部に対して50~300ppmである。

本発明の樹脂組成物は、通常使われている溶融混練機を用いて、使用するポリ  
20 オキシメチレン樹脂の融点以上の温度で溶融混練し、ペレット化することができる。溶融混練機としては、ニーダー、ロールミル、一軸押出機、二軸押出機、多軸押出機を挙げることができるが、酸素の遮断や作業環境などを考慮すると、ベント減圧させた2軸(2条)押出機でペレット化することが好ましい。

本発明の樹脂組成物は、所望に応じて、本発明の目的を損なわない範囲で、従  
25 来プラスチック添加剤として慣用されているもの、たとえば、ヒンダードフェノール、ヒンダードアミン、紫外線吸収剤、無機フィラー、顔料等を含むことができ、また、通常ポリオキシメチレン樹脂に用いられている添加成分、たとえば、メラミン、メラミンホルムアルデヒド縮合体等を含むこともできる。

次に実施例及び比較例により、本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれ

らの例によってなんら限定されるものではない。

#### 例 1～16（本発明）

US-A-2,998,409に記載の方法に従い、固有粘度1.2 ( $\alpha$ -ピ  
ネン2重量%を含有するp-クロロフェノールにポリマー0.1重量%を溶解さ  
5 せた溶液について、60℃で測定した値)及びメルトインデックス(ASTM  
D1238-57(E))9.0g/10分を有する両末端アセチル化されたポリ  
オキシメチレン単独重合体の粉末を作製し、80℃で3時間乾燥した。この重  
合体に、ポリオキシメチレン100重量部に対して、酸化防止剤としてチバガイ  
ギー社製イルガノックス245(商品名)を0.3部添加してポリアセタール単  
10 独重合体を得た。JP-A-50-155583に記載されたハロゲン化バナジ  
ルとシクロヘキサンとの反応物及び有機アルミニウムハロゲン化物からなる触媒  
の存在下、スラリー重合を可能とする不活性溶媒中で、エチレンと $\alpha$ -オレフィ  
ンとの共重合により、表2～3に示すポリオレフィンを製造した。上記ポリアセ  
タール単独重合体、ポリオレフィン及び表1に示す潤滑剤を、表2～3に示すよ  
15 うに窒素雰囲気下でブレンドし、200℃に設定されたL/D25の二軸ベント  
押出機を用い、スクリュウ回転数100rpm、吐出量3kg/時間、最高樹脂  
温度205～210℃、混練時間(滞留時間)0.5～0.7分の条件でブレ  
ンド物を熔融混練して、第2～3表に示す組成の樹脂組成物を調製し、さらにこれ  
をペレット化した。

20 得られたペレットを80℃で3時間乾燥した後、シリンダー温度200℃に設  
定された1オンス成形機(東洋機械金属製TI30G)で、金型温度70℃、冷  
却時間20秒の条件で、厚さ3mmの平板を成形し、試験片を得た。

この試験片について、点接触往復動摺動性を往復動摩擦摩耗試験機(東測精密  
製AFT-15MS型)により、荷重4kg、線速度10mm/sec、往復距  
25 離20mmとし、相手材として、成形温度280℃で5 $\phi$ 、先端R=2.5の成  
形片に成形された、ポリフェニレンオキシド( $\eta_{sp}/c=0.5$ dl/g, クロロホルム中、25℃)30重量%およびHIPS20重量%およびポリスチレンGP  
10重量%およびガラスフレーク(平均粒子径10 $\mu$ )40重量%のブレンド物  
である非晶質樹脂を用い、環境温度を60、80、100℃と変えて3万回往復

された後の摩擦係数及び平板の摩耗量（最大摩耗深さ）を測定した。

それらの結果を表 2～4 に示す。

#### 比較例 17～26（比較）

ポリオレフィンとして、例 17～18 では表 5 のモノマー組成で例 1 と同様に  
5 して得られたポリオレフィンを用い、例 19～21 では例 1 と同じポリオレフィ  
ンを用い、例 22 ではポリオレフィンとして EP-A-148743 に記載の無  
水塩化マグネシウムと四塩化チタンとトリエチルアルミニウムとからなるチーグ  
ラー触媒を用いて製造した HDPE（融点：130℃）を用い、例 23 では触媒  
として過酸化ベンゾイルを用いて高圧ラジカル法で製造した LDPE（融点：1  
10 10℃）を用い、例 24 では EP-A-416815 に記載の（第 3 級ブチルア  
ミド）ジメチル（テトラメチルー  $\eta$ 5 -シクロペンタジエニル）シランチタンジ  
クロリド（シングルサイト触媒）で重合して得られたポリエチレン-1-オクテ  
ンを用い、他の組成を表 5～6 に示す通りとした以外は例 1 と同様にして試験を  
行った。

15 また、例 25 及び 26 では潤滑剤を表 1 に示す潤滑剤 G、H に代えた以外は  
例 1 と同様に試験を行った。

それらの結果を表 5 及び 6 に示す。

#### 例 27（本発明）

US-A-3,027,352 に記載の方法に従い、固有粘度 1.1、メルト  
20 インデックス 10 g/10 分のオキシエチレン基 2.8 重量％を含有するポリオ  
キシメチレン共重合体を作製し、この共重合体をポリオキシメチレン樹脂として  
用い、ポリオレフィンとして例 1 に示すものを用いた以外は、例 1 と同様の組成  
及び方法で試験を行った。

その結果、60、80、100℃での摩擦係数はそれぞれ 0.16、0.15、  
25 0.13 であった。摩耗量は、それぞれ 60、55、50  $\mu$ m であった。

#### 例 28（本発明）

エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を、JP-A-58-49706 に記載の、  
担体としてのシリカを、三酸化クロムとチタンテトラアルコレートとの反応物で  
処理した後焼結し、三酸化クロムとシラノールを与える化合物との反応物が担持

された触媒を用いる重合により製造されたエチレン-1-ブテン共重合体 (mp 71°C、メルトインデックス; 3.6 g/10分) に代えた以外は例1と同様に試験を行った。

その結果、60、80、100°Cでの摩擦係数はそれぞれ0.18, 0.156, 0.14であった。摩耗量は、それぞれ60, 55, 55  $\mu\text{m}$ であった。

#### 例29 (本発明)

エチレン-1-ブテン共重合体を、触媒として全モノマーに対し0.1重量%の過酸化ベンゾイルを用い高圧ラジカル法 (圧力1000 Kg/cm<sup>2</sup>, 反応温度200°C) により得られたエチレン-酢酸ビニル (30モル%) 共重合体 (融点70°C、メルトインデックス10 g/10分) に代えた以外は例1と同様に試験を行った。

その結果、60、80、100°Cでの摩擦係数はそれぞれ0.20, 0.21, 0.20であった。摩耗量は、それぞれ80, 80, 80  $\mu\text{m}$ であった。

#### 例30 (本発明)

15 両末端アセチル化されたポリオキシメチレン単独重合体の代わりに、JP-B-2-24307に記載の方法で製造した片末端がステアリルアルコールへのプロピレンオキサイド10モルの付加物の残基で封鎖され、もう一方の末端がアセチル基で封鎖されたポリオキシメチレンブロック共重合体 (メルトインデックス; 9 g/10分) 40重量部と両末端アセチル化されたポリオキシメチレン  
20 単独重合体 (メルトインデックス; 9 g/10分) 60重量部とをブレンドしたものをを用いたこと以外は例1と同様に試験を行った。

その結果、60、80、100°Cでの摩擦係数はそれぞれ0.12, 0.12, 0.10であった。摩耗量は、それぞれ40, 35, 35  $\mu\text{m}$ であった。

#### 例31 (本発明)

25 JP-A-63-118328又はUS-A-4,855,365及びJP-A-3-234729に記載されている方法に従い、アクリルアミドとメチレンビスアクリルアミド (10モル%) とを金属アルコラートの存在下で重合して、第1級アミド含有量が10ミリモル/ポリマー1gであり、且つ平均粒径が4  $\mu\text{m}$ である $\beta$ -アラニン共重合体を作製した。この共重合体を、例1の組成物10

0重量部に対し、0.3重量部添加し、例1と同様に試験を行った。

その結果、60、80、100℃での摩擦係数はそれぞれ0.13、0.13、0.09であった。摩耗量は、それぞれ50、50、50  $\mu\text{m}$ であった。

### 例32 (本発明)

- 5 例29の組成物100重量部に対し、平均粒径1  $\mu\text{m}$ で、三酸化二ホウ素含有率が0.1重量%の窒化ホウ素を200 ppm添加し、例1と同様にして試験を行った。

その結果、60、80、100℃での摩擦係数はそれぞれ0.12、0.12、0.09であった。摩耗量は、それぞれ48、45、40  $\mu\text{m}$ であった。

### 10 表-1

#### 潤滑剤の種類

15	A	液状エチレン(50モル%) - プロピレン(50モル%) ランダム共重合体, $M_n = 2600$
	B	" $M_n = 500$
	C	" $M_n = 10,000$
	D	" $M_n = 700$
	E	" $M_n = 5,000$
20	F	液状エチレン(40モル%) - プロピレン(10モル%) - オクテン (50モル%) ランダム共重合体 $M_n = 2600$
	G	テトラメチレングリコール(50モル%) - エチレングリコール 共重合体 $M_n = 2600$
	H	ステアリルステアレート

表-2

## 実施例

例	組成							評価		
	ポリオキシメチレン単独重合体 (重量%)	ポリオレフィン					潤滑剤* (重量%)	測定温度 (℃)	摩擦係数	摩耗量 (μ)
		添加量 (重量%)	エチレン単位 (モル%)	他のモノマー (モル%)	融点 (℃)	MI				
1	94	3	85	1-ブテン (15)	67	3.6	A (3.0)	60	0.13	55
								80	0.13	50
								100	0.13	50
2	94	3	84	1-ブテン (16)	50	3.6	A (3.0)	60	0.16	60
								80	0.15	50
								100	0.16	50
3	94	3	85.5	1-ブテン (14.5)	75	3.6	A (3.0)	60	0.13	55
								80	0.13	50
								100	0.13	50
4	94	3	83	1-ブテン (17)	40	3.6	A (3.0)	60	0.17	60
								80	0.17	59
								100	0.17	59
5	94	3	86.5	1-ブテン (13.5)	80	3.6	A (3.0)	60	0.16	60
								80	0.17	59
								100	0.17	59
6	94	3	85	1-ブテン (15)	67	3.6	A(1.5)	60	0.13	50
							B(1.5)	80	0.12	50
								100	0.12	50
7	96.9	0.1	85	1-ブテン (15)	67	3.6	A (3.0)	60	0.18	70
								80	0.18	63
								100	0.18	63

\*表-1 参照



表 - 3

## 実施例

例	組成							評価		
	ポリオキシメチレン単体重合体 (重量%)	ポリオレフィン					潤滑剤* (重量%)	測定温度 (℃)	摩擦係数	摩擦量 (μ)
		添加量 (重量%)	エチレン単位 (モル%)	他のモノマー (モル%)	融点 (℃)	MI				
8	95.0	2	85	1-ブテン (15)	67	3.6	A (3.0)	60	0.13	55
								80	0.13	50
								100	0.13	50
9	77.0	20	85	1-ブテン (15)	67	3.6	A (3.0)	60	0.18	65
								80	0.17	63
								100	0.17	63
10	94	3	85	1-ブテン (15)	67	3.6	B (3.0)	60	0.16	60
								80	0.15	60
								100	0.15	60
11	94	3	85	1-ブテン (15)	67	3.6	C (3.0)	60	0.16	60
								80	0.15	60
								100	0.15	60
12	94	3	85	1-ブテン (15)	67	3.6	D (3.0)	60	0.14	55
								80	0.14	50
								100	0.13	50
13	94	3	85	1-ブテン (15)	67	3.6	E (3.0)	60	0.14	55
								80	0.14	50
								100	0.13	50
14	94	3	85	1-ブテン (15)	67	3.6	F (3.0)	60	0.15	60
								80	0.15	55
								100	0.14	60

\*表 - 1 参照

表- 4

## 実施例

例	組成							評価		
	ポリオキソチレン単体重 合体 (重量%)	ポリオレフィン					潤滑剤* (重量%)	測定 温度 (℃)	摩擦 係数	摩 耗 量 (μ)
		添加量 (重量%)	エチレン単位 (モル%)	他のモノマー (モル%)	融点 (℃)	MI				
15	96.99	3	85	1-ブテン (15)	67	3.6	A (0.01)	60	0.17	63
								80	0.17	61
								100	0.17	61
16	94	3	85	1-ヘキセン (15)	66	3.6	A (3.0)	60	0.16	60
								80	0.15	55
								100	0.16	60

\*表- 1 参照

表-5

比較例

例	組成							評価		
	ポリオキソ チレン単重 合体 (重量%)	利オレフィン					潤滑剤* (重量%)	測定 温度 (℃)	摩 擦 係 数	摩 耗 量 ( $\mu$ )
		添加量 (重量%)	エチレン単位 (モル%)	他のモノマー (モル%)	融点 (℃)	MI				
17	94	3	88.7	1-ブテン (12.3)	83	3.6	A (3.0)	60	0.34	110
								80	0.43	120
								100	0.48	130
18	94	3	83	1-ブテン (17)	30	3.6	A (3.0)	60	0.24	120
								80	0.28	130
								100	0.33	140
29	94	3	85	1-ブテン (15)	67	3.6	—	60	0.24	100
								80	0.28	102
								100	0.33	105
20	96.995	3	85	1-ブテン (15)	67	3.6	A (0.00 5)	60	0.24	94
								80	0.28	96
								100	0.33	99
21	86.0	3	85	1-ブテン (15)	67	3.6	A (11)	60	0.24	95
								80	0.28	98
								100	0.33	100

\*表-1 参照

表 - 6

比較例

例	組成							評価		
	ポリオキソ チレン単独重 合体 (重量%)	ポリオレフィン					潤滑剤* (重量%)	測定温 度(℃)	摩 擦 係 数	摩 耗 量 (μ)
		添加量 (重量%)	エチレン単位 (モル%)	他のモノマー (モル%)	融点 (℃)	MI				
22	94	3	99.2	1-ブテン (0.8)	130	3.6	A (3.0)	60	0.29	150
								80	0.33	160
								100	0.33	180
23	94	3	100	—	110	3.6	A (3.0)	60	0.33	180
								80	0.43	180
								100	0.48	180
24	94	3	92.4	1-オクテン (7.6)	67	3.6	A (3.0)	60	0.28	110
								80	0.33	100
								100	0.38	100
25	94	3	85	1-ブテン (15)	67	3.6	G (3.0)	60	0.33	120
								80	0.28	135
								100	0.33	135
26	94	3	85	1-ブテン (15)	67	3.6	H (3.0)	60	0.34	110
								80	0.30	120
								100	0.38	120

\*表-1 参照

### 産業上の利用可能性

- 本発明の樹脂組成物は、O A 機器、自動車の各種摺動部材（例えば、ギア、軸受け、レバー、キーステム、カム、ラチェット、ローラー）、V T R のガイドローラ、側板、カムギア、複写機のギア、L B P の給紙駆動部品、トナー攪拌ギア
- 5   トレイン、カートリッジのギア、C D - R O M 摺動部品などに使用できる。特に環境温度が 6 0 °C 以上に上昇し、非晶質樹脂と接触する、C D - R O M シャーシ、プリンタ等のカートリッジギアボックス、ファクシミリシャーシ、フロッピーディスクシャーシなどに取り付けられるギア、カム、プーリー、レバーなどに好適に使用できる。

## 請 求 の 範 囲

1. (A) ポリオキシメチレン樹脂 70～99.89 重量%、  
(B) ラジカル重合触媒、クロム含有触媒又はチーグラータ触媒を用いる重合により製造され、融点が 40～80℃である少なくとも 1 種のエチレンー置換ビニル共重合体 0.1～20 重量%、及び  
(C) 少なくとも 1 種の液状エチレンー $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体 0.01～10 重量%からなるポリオキシメチレン樹脂組成物。
2. ポリオキシメチレン樹脂が、両末端をアセチル基で封鎖されたポリオキシメチレン単独重合体である請求項 1 記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。
3. ポリオキシメチレン樹脂が、片末端がアルコールへのアルキレンオキシドの付加物の残基で封鎖されたポリオキシメチレンブロック共重合体である請求項 1 記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。
4. ポリオキシメチレン樹脂が、両末端をアセチル基で封鎖されたポリオキシメチレン単独重合体と、片末端がアルコールへのアルキレンオキシドの付加物の残基で封鎖されたポリオキシメチレンブロック共重合体とのブレンドである請求項 1 記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。
5. エチレンー置換ビニル共重合体が、クロム含有触媒又はチーグラータ触媒を用いる重合により製造されたエチレンー $\alpha$ -オレフィン共重合体である請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。
6. エチレンー置換ビニル共重合体が、チーグラータ触媒を用いる重合により製造されたエチレンー $\alpha$ -オレフィン共重合体である請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。
7. クロム含有触媒が、三酸化クロムと二酸化ケイ素とを含有する触媒である請求項 5 記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。
8. チーグラータ触媒がチタン及び／又はバナジウムの化合物と有機アルミニウム化合物とを構成成分として含む触媒である請求項 6 記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。
9. エチレンー置換ビニル共重合体が、エチレンー1-ブテン共重合体である

請求項 1 記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

10. エチレン-置換ビニル共重合体が、融点  $60 \sim 75^{\circ}\text{C}$  のエチレン-1-ブテン共重合体である請求項 9 記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

11. エチレン-置換ビニル共重合体が、ハロゲン化バナジルとシクロヘキサン  
5 との反応物及び有機アルミニウムハロゲン化物からなる触媒の存在下、スラリー重合を可能とする不活性溶媒中、エチレンと 1-ブテンとを共重合させる方法により製造された樹脂である請求項 6 記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

12. 液状エチレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体が、数平均分子量  $500 \sim 10,000$  であり、エチレン単位含有量が  $20 \sim 80$  モル%であり、且つ  
10  $\alpha$ -オレフィンの炭素数が  $3 \sim 20$  である請求項 1 記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

13. 液状エチレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体の  $\alpha$ -オレフィンの炭素数が 3 である請求項 12 項記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

14. さらに  $\beta$ -アラニン共重合体を、(A)、(B) 及び (C) 成分からなる  
15 組成物 100 重量部に対し  $0.01 \sim 5$  重量部含む請求項 1 記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

15. 平均粒径  $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$  で、三酸化二ホウ素含有率が全窒化ホウ素に対して  $0.01 \sim 1.0$  重量%である窒化ホウ素を、(A)、(B) 及び (C) 成分からなる組成物 100 重量部に対し  $5 \sim 500 \text{ ppm}$  含む請求項 1 記載のポリ  
20 オキシメチレン樹脂組成物。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/01095

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> C08L59/00, 71/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> C08L59.00, 71/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 4-239566, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), August 27, 1992 (27. 08. 92), Claim (Family: none)	1 - 15
A	JP, 2-66365, A (Polyplastics Co., Ltd.), March 6, 1990 (06. 03. 90), Claim (Family: none)	1 - 15
A	JP, 6-49320, A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), February 22, 1994 (22. 02. 94), Claim (Family: none)	1 - 15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
May 14, 1996 (14. 05. 96)

Date of mailing of the international search report  
May 21, 1996 (21. 05. 96)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. CL<sup>6</sup> C 08 L 59/00, 71/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. CL<sup>6</sup> C 08 L 59/00, 71/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 4-239566, A (三井石油化学工業株式会社) 27. 8月. 1992 (27. 08. 92), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15
A	J P, 2-66365, A (ポリプラスチックス株式会社) 6. 3月. 1990 (06. 03. 90), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15
A	J P, 6-49320, A (三菱瓦斯化学株式会社) 22. 2月. 1994 (22. 02. 94), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献  
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 05. 96

国際調査報告の発送日

21.05.96

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮坂 初男

4 J

7729

電話番号 03-3581-1101 内線 3459